

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 septembre 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/66511 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C 209/48 (FR). LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte Beuve, F-69330 Meyzieu (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/00687 (74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de recherches de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons (FR).
- (22) Date de dépôt international : 7 mars 2001 (07.03.2001)
- (25) Langue de dépôt : français (81) États désignés (national) : AU, BR, BY, CA, CN, CZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, TR, UA, US, VN, ZA.
- (26) Langue de publication : français (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Données relatives à la priorité : 00/02997 8 mars 2000 (08.03.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; Avenue Ramboz, F-69192 Saint Fons (FR). Publiée : — avec rapport de recherche internationale
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BOSCHAT, Vincent [FR/FR]; 32, avenue de la Marne, F-03200 Vichy
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR HYDROGENATING NITRILE FUNCTIONS INTO AMINE FUNCTIONS

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROGENATION DE FONCTIONS NITRILES EN FONCTIONS AMINES

(57) Abstract: The invention concerns a method for hydrogenating nitrile functions into amine functions. More particularly, the invention concerns a method for total or partial hydrogenation of dinitrile compounds into diamine or aminonitrile compounds. The invention concerns a method for hydrogenating nitrile functions into amine functions, using hydrogen and in the presence of a hydrogenation catalyst and a strong mineral base preferably derived from an alkaline or alkaline-earth metal. The invention is characterised in that the method comprises a step which consists in conditioning the catalyst by mixing the hydrogenation catalyst, a specific amount of strong mineral base and a solvent wherein the strong mineral base is hardly soluble. Said solvent is an amine compound such as hexamethylene diamine in the case of hydrogenation of adiponitrile into HMD and/or aminocapronitrile.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation des fonctions nitriles en fonction amines. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'hydrogénation totale ou partielle de composés dinitriles en composés diamines ou aminonitriles. L'invention se rapporte à un procédé d'hydrogénation de fonctions nitriles en fonctions amines, à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'une base minérale forte dérivant de préférence d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Selon l'invention, le procédé comprend une étape de conditionnement du catalyseur consistant à mélanger le catalyseur d'hydrogénation, une quantité déterminée de base minérale forte et un solvant dans lequel la base minérale forte est peu soluble. Ce solvant est un composé aminé comme l'hexaméthylène diamine dans le cas de l'hydrogénation de l'adiponitrile en HMD et/ou aminocapronitrile.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/66511 A1

PROCEDE D'HYDROGENATION DE FONCTIONS NITRILES
EN FONCTIONS AMINES

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation des fonctions nitriles
5 en fonction amines.

Elle concerne plus particulièrement un procédé d'hydrogénation totale ou partielle
de composés dinitriles en composés diamines ou aminonitriles.

L'hydrogénation des dinitriles en diamines correspondantes est un procédé utilisé
depuis longtemps, notamment l'hydrogénation de l'adiponitrile en hexaméthylènediamine,
10 l'une des matières de base de la préparation du polyamide 66.

Depuis quelques années est apparu un intérêt croissant à l'hydrogénation (aussi
parfois appelée hémihydrogénation) des dinitriles aliphatiques en aminonitriles,
notamment l'hydrogénation de l'adiponitrile en 6-aminocapronitrile conduisant soit
directement, soit par l'intermédiaire du caprolactame, au polyamide 6.

15 Ainsi le brevet US-A-5 151 543 décrit un procédé d'hydrogénation sélective de
dinitriles aliphatiques en aminonitriles correspondants, à 25-150°C et sous pression
supérieure à la pression atmosphérique, en présence d'un solvant en excès molaire d'au
moins 2/1 par rapport au dinitrile, le solvant contenant de l'ammoniac liquide ou un alcool
de 1 à 4 atomes de carbone et une base minérale soluble dans ledit alcool, en présence
20 d'un catalyseur Raney, l'aminonitrile obtenu étant récupéré comme produit principal.

Le brevet WO-A-93/16034 décrit un procédé de préparation de 6-aminocapronitrile
par hydrogénation de l'adiponitrile, en présence d'une base minérale, d'un complexe de
métal de transition de faible valence choisi parmi le chrome, le tungstène, le cobalt et le
fer et de nickel de Raney comme catalyseur, sous pression d'hydrogène et à une
25 température de 50°C à 90°C.

Le brevet WO-A-96/18603 décrit l'hémihydrogénation de dinitriles aliphatiques en
aminonitriles par l'hydrogène et en présence d'un catalyseur à base de nickel ou de
cobalt de Raney éventuellement dopé et d'une base minérale forte, le milieu initial
d'hydrogénation comportant de l'eau, de l'aminonitrile et/ou de la diamine susceptibles de
30 se former et du dinitrile non transformé.

Tous ces procédés d'hydrogénation conduisent à l'aminonitrile recherché et sont
présentés comme pouvant être mis en œuvre en continu dans une installation
industrielle.

Toutefois, la sélectivité et le rendement de ces procédés doivent être améliorés
35 pour les rendre plus compétitifs.

un des buts de la présente invention est de proposer un procédé d'hydrogénation
des fonctions nitriles en présence d'un catalyseur présentant un rendement et une
sélectivité améliorés.

A cet effet, l'invention propose un procédé d'hydrogénation de fonctions nitriles en fonctions amines, à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'une base minérale forte dérivant de préférence d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Selon l'invention, le procédé comprend une étape de conditionnement du catalyseur consistant à mélanger le catalyseur d'hydrogénation, une quantité déterminée
5 de base minérale forte et un solvant dans lequel la base minérale forte est peu soluble. Selon l'invention, le milieu contenant le catalyseur ainsi conditionné est alimenté dans le réacteur d'hydrogénation, la réaction d'hydrogénation étant réalisée selon les conditions et procédures habituelles et déjà décrites dans la littérature.

10 Par catalyseur d'hydrogénation on entend, en particulier et avantageusement, les métaux de Raney comme le nickel de Raney, le cobalt de Raney, des oxydes mixtes à structure hydrotalcite, comme décrits dans le brevet WO97/10052 mais également les métaux supportés, notamment les métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments tels que le nickel, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, déposés sur un
15 support qui est généralement un oxyde métallique ou du charbon actif.

Dans le cas des métaux de Raney, leur instabilité au contact de l'air impose l'utilisation d'un milieu liquide de conservation. Ce milieu liquide est généralement de l'eau.

Selon l'invention le solvant utilisé présente une bonne affinité avec le liquide de
20 conservation, généralement l'eau permettant ainsi d'obtenir une démixtion et formation d'une phase contenant la base minérale forte à une concentration élevée. Selon un mode de réalisation préféré, la base minérale forte est ajoutée dans ledit milieu de conservation avant l'addition du solvant.

Dans le cas des autres catalyseurs ne requérant pas la présence d'un liquide de
25 conservation, il peut être intéressant et avantageux d'ajouter de l'eau au mélange.

Par affinité entre le solvant et le liquide de conservation ou l'eau, il faut comprendre que ces composés sont solubles l'un dans l'autre.

Egalement, le terme peu soluble utilisé pour caractériser la solubilité de la base minérale forte dans le solvant doit être interprété comme signifiant une solubilité
30 inférieure à 3 % en poids de la dite base dans le solvant pur.

Selon l'invention, l'ordre d'addition des composants du mélange est indifférent.

Selon le procédé de l'invention, la présence du solvant provoque une démixtion de la base minérale forte ou d'une solution concentrée en base minérale forte formant une
35 seconde phase liquide comprenant la totalité ou essentiellement la totalité de la quantité de base ajoutée dans le mélange, cette dite phase contenant la base forte étant et restant en contact intime avec le catalyseur, la première phase étant formée par le solvant et le liquide de conservation, et éventuellement le solvant de la base si celle-ci est ajoutée sous forme de solution dans un solvant comme l'eau.

De ce fait, les particules de catalyseur entrent en contact avec une solution concentrée en base minérale forte permettant son conditionnement par fixation ou adsorption des molécules de base forte à la surface dudit catalyseur.

L'utilisation d'un catalyseur comprenant des molécules de base forte à sa surface permet de réaliser une hydrogénation avec un rendement et une sélectivité améliorée se traduisant notamment par une diminution des impuretés formées, comme l'illustrent les exemples donnés ci-après.

Le catalyseur d'hydrogénation peut avantageusement comporter en plus du métal catalytique, un élément dopant choisi parmi les éléments des groupes Ib, IIb, IVb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments telle que publiée dans Handbook of Chemistry and Physics (Weast, 5^{ème} édition de 1970-1971), et l'aluminium notamment présent dans les métaux de Raney.

Par métal de Raney, on entend notamment le nickel de Raney, le cobalt de Raney.

Les bases minérales fortes convenables pour l'invention sont les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, et leurs mélanges.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention, le milieu liquide de conservation du métal de Raney est, de préférence, l'eau.

Selon une caractéristique de l'invention, la quantité de base forte ajoutée dans l'étape de conditionnement du catalyseur est comprise entre 0,1 mol et 50 mol par kg de catalyseur. La quantité optimale de base est déterminée pour chaque catalyseur.

Selon un mode préféré de l'invention, la base forte est ajoutée dans l'étape de conditionnement sous forme de solution concentrée ou sous forme pure.

Par ailleurs, la quantité de solvant ajouté dépend du degré de solubilité de l'eau ou du liquide de conservation dans ce solvant et du niveau de concentration désiré dans la phase contenant la base forte. Avantageusement, le rapport en poids entre le solvant et l'eau (ou liquide de conservation) sera au moins égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2.

Selon l'invention, le solvant est choisi parmi les composés qui ont une affinité (pouvoir de solubilisation par exemple) avec l'eau ou le liquide de conservation du métal de Raney et qui, au contraire, n'ont pas d'affinité (pouvoir de solubilisation faible) avec la base minérale forte. Par insolubilité de la base forte dans le solvant ou plus précisément dans la phase liquide formée par le solvant et l'eau ou le liquide de conservation, il faut comprendre une solubilité faible de la base, par exemple inférieure à 1 % en poids.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le solvant est avantageusement une amine, de préférence une amine correspondant à celle obtenue par la réaction d'hydrogénation ou l'ammoniac liquide dans le cas où l'hydrogénation est conduite en milieu ammoniac liquide. En effet, le choix du solvant doit permettre, avantageusement,

de ne pas introduire de nouveaux produits dans le milieu d'hydrogénation et donc de permettre des procédés de séparation et éventuellement de recyclage aisés et peu coûteux donc peu pénalisant d'un point de vue technique et économique pour le procédé.

L'étape de conditionnement du catalyseur peut être réalisée sous atmosphère
5 inerte, éventuellement sous atmosphère d'hydrogène ou sous pression d'hydrogène.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement à l'hydrogénation de dinitriles tels que l'adiponitrile en diamines telles que l'hexaméthylène diamine (HMD) ou encore à l'hydrogénation partielle ou hémihydrogénation de dinitriles comme l'adiponitrile en aminonitrile, comme l'aminocapronitrile. Cette dernière réaction est notamment
10 intéressante pour la fabrication de lactame comme l' ϵ -caprolactame obtenu par hydrolyse cyclisante de l'aminonitrile.

Généralement, cette réaction d'hémihydrogénation est réalisée en présence d'eau qui représente entre 0,1 et 20% en poids du milieu réactionnel ou en présence d'un autre composé par exemple, l'ammoniac liquide, la concentration en ce composé étant
15 avantageusement inférieure ou égale à 50% en poids du milieu réactionnel.

Ainsi, Dans un mode de réalisation particulier d'une hémihydrogénation, le milieu initial d'hydrogénation comprend de l'eau à raison d'au moins 0,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides du milieu réactionnel. Le milieu comprend également une ou des diamines et/ou des aminonitriles susceptibles de se former à partir du
20 dinitrile par hydrogénation à l'hydrogène ainsi que du dinitrile non transformé à raison pour l'ensemble de ces trois composés de 80 % à 99,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides du milieu réactionnel.

Les dinitriles aliphatiques qui peuvent être mis en œuvre dans le procédé de l'invention sont plus particulièrement les dinitriles de formule générale (I) :

25



dans laquelle R représente un groupement alkylène ou alcénylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

30

De préférence, on met en œuvre dans le procédé de l'invention des dinitriles de formule (I) dans laquelle R représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

A titre d'exemple de tels dinitriles, on peut citer notamment l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile
35 et leurs mélanges, notamment les mélanges d'adiponitrile et/ou de méthylglutaronitrile et/ou d'éthylsuccinonitrile susceptibles de provenir d'un même procédé de synthèse de l'adiponitrile.

En pratique, le cas où $R = (CH_2)_4$ sera le plus fréquent car cela correspond à la mise en œuvre de l'adiponitrile (ADN) dans le présent procédé.

Il est également possible, dans le procédé de l'invention, d'ajouter une base forte dans le milieu réactionnel d'hydrogénation identique ou différente de celle utilisée pour le conditionnement du catalyseur. Cette base forte est généralement un hydroxyde, un carbonate ou un alcanolate de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux.

Le milieu réactionnel a une composition variant selon le type de mise en œuvre du procédé.

En effet si le procédé est mis en œuvre en mode discontinu comme c'est notamment le cas dans les essais à l'échelle du laboratoire ou de fabrications de faible quantité, le milieu réactionnel initial s'enrichira progressivement en aminonitrile et, en moindre proportion, en diamine, tandis que la concentration en dinitrile pourra soit décroître si l'on charge la totalité ou la majeure partie dudit dinitrile dès le début de l'hémihydrogénation, soit demeurer relativement constante si le dinitrile est introduit progressivement au cours de la réaction.

Par contre, si le procédé est conduit en mode continu, la composition moyenne du milieu réactionnel atteint des valeurs déterminées par le taux de conversion et les sélectivités de la réaction.

L'eau est habituellement présente dans une quantité inférieure ou égale à 20 %. Préférentiellement, la teneur en eau du milieu réactionnel est comprise entre 0,5 % et 15 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants liquides dudit milieu.

La concentration de l'aminonitrile visé et/ou de la diamine correspondante et du dinitrile non transformé dans le milieu réactionnel est généralement comprise entre 85 % et 98 % en poids par rapport à l'ensemble des liquides inclus dans ledit milieu réactionnel.

Les catalyseurs utilisés dans ce procédé d'hémihydrogénation peut être un nickel de Raney, un cobalt de Raney, comportant, outre le nickel ou le cobalt et les quantités résiduelles du métal éliminé de l'alliage d'origine lors de la préparation du catalyseur, c'est-à-dire généralement l'aluminium, un ou plusieurs autres éléments, souvent appelés dopants, tels que par exemple le chrome, le titane, le molybdène, le cuivre, le tungstène, le fer, le zinc. Parmi ces éléments dopants le chrome, le cuivre, le titane, le fer et leurs mélanges sont considérés comme les plus avantageux. Ces dopants représentent habituellement, en poids par rapport au poids de nickel ou de cobalt, de 0 % à 15 % et de préférence de 0 % à 10 %.

On peut également utiliser, avantageusement un catalyseur à base de ruthénium déposé sur un support constitué par du noir d'acétylène. Ce catalyseur peut également comprendre des éléments métalliques dopants compris dans la liste citée pour les métaux de Raney.

La quantité de catalyseur mise en œuvre peut varier très largement en fonction notamment de la nature du catalyseur et du mode de fonctionnement adopté ou des conditions réactionnelles choisies. A titre indicatif, on peut utiliser de 0,5 % à 50 % en poids de catalyseur exprimé en poids de métal par rapport au poids total du milieu réactionnel et le plus souvent de 1 % à 35 % en poids.

Le procédé de l'invention est généralement mis en œuvre à une température réactionnelle inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et, plus préférentiellement encore, inférieure ou égale à 100°C.

Concrètement, cette température est comprise entre la température ambiante (20°C environ) et 100°C.

Préalablement, simultanément ou postérieurement au chauffage, l'enceinte réactionnelle est amenée à la pression en hydrogène convenable, c'est-à-dire, en pratique, comprise entre 1 bar (0,10 MPa) et 100 bar (10 MPa) et de préférence entre 5 bar (0,5 MPa) et 50 bar (5 MPa).

Les autres conditions qui régissent l'hydrogénation (en mode continu ou discontinu) conforme à l'invention, relèvent de dispositions techniques traditionnelles et connues en elles-mêmes.

Par ailleurs, ces conditions peuvent être modifiées pour modifier le taux de transformation du dinitrile en diamine selon qu'il est souhaité une forte sélectivité en aminonitrile ou inversement une hydrogénation totale des dinitriles en diamines.

Les exemples ci-après donnés uniquement à titre indicatif, illustrent l'invention.

Dans ces exemples les abréviations suivantes pourront être utilisées :

- ADN = adiponitrile
- ACN = aminocapronitrile
- HMD = hexaméthylène diamine
- TT = taux de transformation (% en poids d'adiponitrile transformé)
- RT = sélectivité par rapport au substrat de départ transformé (% en mole de composé ACN (RT_{ACN}) ou HMD(RT_{HMD}) obtenu par rapport à la quantité totale d'ADN transformée).

EXEMPLE 1

Dans un réacteur agité on mélange 0,806g de potasse en solution dans 4,2g d'eau avec 37,8g d'hexaméthylène diamine.

Le mélange est maintenu sous agitation à 80°C. Il se forme un système biphasique. La phase organique contenant l'HMD est analysée pour déterminer la teneur en eau et en potasse. Les résultats sont les suivants :

- Teneur en eau : 8,2 % en poids

Concentration en potasse : 0,0287 % en poids

La phase aqueuse est donc une solution à environ 50% en poids de potasse.

La quantité de potasse présente dans la phase organique représente 1,5% de la quantité de potasse engagée.

5

Exemples 2 et 3

L'exemple 1 est répété mais en mélangeant 252 g de HMD, 126 g d'éthanol et 5,76 g de soude en solution dans 42 g d'eau.

10 L'analyse de la phase organique obtenue après agitation montre qu'elle contient 7,16 % en poids d'eau et 0,3252 % en poids de soude.

Ce résultat montre qu'environ 25% de la soude engagée se retrouve dans la phase organique qui comprend un solvant de celle-ci, à savoir l'éthanol.

15 Un essai analogue sans éthanol mais utilisant 378g de HMD au lieu de 252 g, permet d'obtenir une concentration en soude dans la phase organique égale à 0,0496%. Dans cet exemple 3,6% de la soude engagée se retrouve dans la phase organique.

Exemple 4

20 De manière analogue à l'exemple 1, on mélange 20 g de Nickel de Raney contenu dans 18g d'eau avec 180,9 g d'hexaméthylène diamine et 0,896 g de potasse en solution dans 4,23 g d'eau. Le mélange est maintenu sous agitation à 80°C.

25 L'analyse de la phase organique à base de HMD montre qu'elle contient 10,2% en poids d'eau et 0,0123% en poids de potasse. La quantité de potasse contenue dans la phase organique représente 2,8% de la potasse engagée. 97,2 % en poids de la potasse engagée se trouve donc en contact direct avec le catalyseur.

Exemple 5

30 Dans un réacteur agité, on charge 240 g de HMD, 52 g d'eau et 6,4g de Nickel de Raney dopé avec 1,5% en poids de chrome. 0,462 ml d'une solution de potasse à 388 g/l sont ajoutés pour obtenir un rapport KOH/Ni égal à 0,5 mol/kg. Le mélange est maintenu sous agitation à une température de 50°C. le réacteur est mis sous une pression d'hydrogène de 25 bar.

35 40 g d'adiponitrile sont ajoutés dans le réacteur. Après 50 minutes de réaction le milieu est refroidi et analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer le taux de transformation (TT) total de l'adiponitrile (ADN), la sélectivité (RT_{ACN}) de la réaction en aminocapronitrile (ACN) et la concentration en lpol du milieu.

Cet indice polarographique représente notamment la concentration en composés imines dans le milieu. Il est déterminé par polarographie et exprimé en moles de fonction imine par tonne d'échantillon à doser.

- 5 Taux de transformation de ADN (TT) : 83,8 %
 Sélectivité en ACN (RT_{ACN}) : 68,3 %
 Ipol en mol/t : 21

Exemple 6 comparatif

- 10 L'exemple 5 est répété mais avec addition de la potasse simultanément avec l'adiponitrile. Les quantités ajoutées sont identiques.
 Les résultats obtenus sont les suivants :
 Taux de transformation de ADN (TT) : 81,1 %
 Sélectivité en ACN (RT_{ACN}) : 69,7 %
15 Ipol en mol/t : 76

Ce résultat montre clairement l'effet de l'étape de conditionnement du catalyseur sur la pureté du produit obtenu.

20 Exemple 7 et exemple 8 comparatif

Un catalyseur à base de ruthénium dopé par 1% poids de fer sur un support noir d'acétylène commercialisé sous la dénomination Y 70 est obtenu par le procédé suivant :

- On charge 20 g de noir d'acétylène Y70 commercialisé par SN2A, dans 800 ml
25 d'eau. La suspension est chauffée à 90°C, sous agitation. On additionne 1,8 g de Na_2CO_3 , dans un total de 70 ml d'eau. Après une période de 1 heure, on additionne une solution de 2,16 g de $RuCl_3$ hydraté dans 120 ml d'eau. Après 1 heure, on coule une solution de 1 g de $FeCl_3$ hexahydraté dans un total de 70 ml d'eau. Après une nouvelle heure, on laisse refroidir le milieu jusqu'à une température de 40°C.

- 30 Après filtration, le catalyseur est lavé avec 4 fois 200 ml d'eau à 40°C.

Le catalyseur est séché en étuve durant 1 heure, à 120°C. On obtient 21,3 g de catalyseur.

Avant test, il est séché en étuve durant 10 heures, à 80°C, sous pression réduite.
Dans 36 g de HMD, on ajoute 2,4 g de catalyseur préparé selon le procédé ci-dessus,
4,8g d'eau et 5 g de potasse 15N.

5 Le milieu est mélangé à une température de 80°C et mis sous une pression
d'hydrogène de 2,5 Mpa. Dans ce milieu 36 g d'adiponitrile sont ajoutés.

Après réaction, le milieu est analysé.

On obtient les résultats suivants :

	- temps de réaction :	105 min
10	- TT de l'ADN :	67 %
	- RT _{ACN}	75 %
	- Ipol	35 mole/t

Un essai utilisant le mode opératoire de l'exemple comparatif 6 et les masses et
produits engagés dans l'exemple 7 ci-dessus, notamment le même catalyseur a donné

15 les résultats suivants :

	- temps de réaction :	110 min
	- TT de l'ADN :	68,5 %
	- RT _{ACN}	73 %
	- Ipol	92 mole/t

20

25

30

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé d'hydrogénation de fonctions nitriles en fonctions amines, à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'une base minérale forte dérivant d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de conditionnement du catalyseur consistant à mélanger le catalyseur, la quantité déterminée de base minérale forte à associer au catalyseur avec un solvant dans lequel la base minérale forte est peu soluble, ledit mélange contenant le catalyseur conditionné étant alimenté dans le milieu réactionnel d'hydrogénation comprenant le composé à hydrogéner et éventuellement un solvant.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation est choisi dans le groupe comprenant les métaux de Raney, les métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments déposés sur un support, les oxydes mixtes à structure hydrotalcite.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal de Raney est le nickel de Raney, le cobalt de Raney.
- 4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les métaux du groupe VIII sont choisis dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, le support étant choisi parmi les oxydes métalliques, le charbon actif, les noirs d'acétylène.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que quand un liquide appelé de conservation est associé avec la mise en œuvre du catalyseur notamment un catalyseur à base de métal de Raney, le solvant précité et ledit liquide de conservation sont solubles l'un dans l'autre, la base minérale forte étant peu soluble dans la solution du solvant et du liquide de conservation.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de conditionnement du catalyseur comprend de l'eau.
- 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'eau est un liquide de conservation du catalyseur d'hydrogénation.

- 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est un composé comprenant une ou plusieurs fonctions amines ou de l'ammoniac liquide.
- 5 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant est un composé aminé formé par la réaction d'hydrogénation ou identique à un composé formé par la réaction d'hydrogénation.
- 10 10 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base minérale forte est ajoutée dans le milieu liquide de conservation du métal de Raney avant l'addition du solvant.
- 11 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de conditionnement du catalyseur est réalisée sous atmosphère inerte.
- 15 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape de conditionnement du catalyseur est réalisée sous atmosphère ou pression d'hydrogène.
- 20 13 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à hydrogéner un dinitrile en aminonitrile et/ou en diamines.
- 25 14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le dinitrile est l'adiponitrile, et en ce qu'il consiste à hydrogéner l'adiponitrile en aminocapronitrile et/ou hexaméthylène diamine.
- 15 - Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le solvant est l'hexaméthylène diamine.
- 30 16 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport massique entre le solvant et le milieu liquide de conservation du catalyseur ou l'eau dans le mélange de conditionnement du catalyseur est au moins égal à 1.
- 35 17 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur dans le mélange de conditionnement est inférieure ou égal à 30 % en poids, exprimée en poids de métal.

- 18 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur comprend des éléments dopants.
- 5 19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le métal de Raney est le nickel de Raney, le ou les éléments dopants étant choisi parmi les éléments du groupe IB, IIb, IVb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments.
- 10 20 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le métal de Raney est le cobalt de Raney, le ou les éléments dopants, étant choisis dans le groupe comprenant les éléments des groupes Ib, IIb, IVb, Vlb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 773 086 A (RHONE POULENC FIBRES) 2 July 1999 (1999-07-02) page 6, line 35 -page 8, line 37; claims 1-15 ---	1-20
X	WO 97 10052 A (CORDIER GEORGES ;POPA JEAN MICHEL (FR); RHONE POULENC FIBRES (FR)) 20 March 1997 (1997-03-20) cited in the application page 12 -page 13; claims 1-9 ---	1-20
X	FR 2 068 953 A (RHODIATOCE SPA) 3 September 1971 (1971-09-03) page 2, line 12 -page 3, line 10; claim 1; examples 1-5 ---	1-20
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2001

Date of mailing of the international search report

10/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat al Application No

PCT/FR 01/00687

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 17959 A (RHONE POULENC CHIMIE ;CORDIER GEORGES (FR); FOUILLOUX PIERRE (FR);) 6 July 1995 (1995-07-06) page 11, line 27 -page 12, line 8; claims 1-25 ---	1-20
X	WO 95 18090 A (SPINDLER JEAN FRANCIS ;CORDIER GEORGES (FR); FOUILLOUX PIERRE (FR)) 6 July 1995 (1995-07-06) page 8, line 18 - line 35; claims 1-14 ---	1-20
X	EP 0 303 550 A (RHONE POULENC CHIMIE) 15 February 1989 (1989-02-15) page 5, line 12 - line 32; claims 1-12; example 1 ---	1-20
A	WO 98 43941 A (DU PONT) 8 October 1998 (1998-10-08) the whole document ---	1-20
A	DE 22 38 452 A (DAVY ASHMORE AG) 14 February 1974 (1974-02-14) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00687

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2773086	A	02-07-1999	CN 1284010 T	14-02-2001
			EP 1042068 A	11-10-2000
			WO 9933561 A	08-07-1999
WO 9710052	A	20-03-1997	FR 2738757 A	21-03-1997
			BR 9610161 A	05-01-1999
			CN 1196004 A	14-10-1998
			EP 0874686 A	04-11-1998
			JP 10511697 T	10-11-1998
			US 6005145 A	21-12-1999
FR 2068953	A	03-09-1971	AT 299145 B	15-05-1972
			BE 758296 A	01-04-1971
			BG 21207 A	20-03-1976
			CH 527160 A	31-08-1972
			CS 166263 B	27-02-1976
			DE 2053799 A	09-06-1971
			DK 139777 C	05-11-1979
			DK 139777 B	17-04-1979
			ES 374885 A	16-03-1973
			FI 54700 B	31-10-1978
			GB 1284348 A	09-08-1972
			IE 35303 B	07-01-1976
			IL 35492 A	30-06-1974
			LU 62003 A	10-05-1971
			NL 7016055 A, B,	11-05-1971
			NO 131344 B	03-02-1975
			RO 55449 A	03-01-1974
			SE 371815 B	02-12-1974
			SU 399110 A	27-09-1973
			US 3821305 A	28-06-1974
WO 9517959	A	06-07-1995	YU 267970 A, B	30-06-1980
			ZA 7007288 A	28-07-1971
			BR 9408458 A	05-08-1997
			CN 1139391 A	01-01-1997
			DE 69413559 D	29-10-1998
			DE 69413559 T	22-04-1999
			EP 0737100 A	16-10-1996
			JP 2851438 B	27-01-1999
WO 9518090	A	06-07-1995	JP 9505770 T	10-06-1997
			RU 2131297 C	10-06-1999
			SG 55029 A	21-12-1998
			US 5840989 A	24-11-1998
			BR 9408460 A	05-08-1997
			CN 1141031 A	22-01-1997
			DE 69416697 D	01-04-1999
			DE 69416697 T	09-09-1999
EP 0303550	A	15-02-1989	EP 0737181 A	16-10-1996
			JP 9506630 T	30-06-1997
			US 5777166 A	07-07-1998
			FR 2619377 A	17-02-1989
			AT 75222 T	15-05-1992
			CA 1301193 A	19-05-1992
			DE 3870355 A	27-05-1992
			ES 2032219 T	16-01-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 01/00687

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0303550	A		GR 3005142 T	24-05-1993
			JP 1907495 C	24-02-1995
			JP 2000132 A	05-01-1990
			JP 6037436 B	18-05-1994
			US 4987263 A	22-01-1991
WO 9843941	A	08-10-1998	US 5898085 A	27-04-1999
			AU 6780298 A	22-10-1998
			CN 1251566 T	26-04-2000
			EP 0971877 A	19-01-2000
DE 2238452	A	14-02-1974	FR 2194685 A	01-03-1974
			GB 1398822 A	25-06-1975
			IT 995147 B	10-11-1975

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman. internationale No

PCT/FR 01/00687

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C209/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 773 086 A (RHONE POULENC FIBRES) 2 juillet 1999 (1999-07-02) page 6, ligne 35 -page 8, ligne 37; revendications 1-15 ---	1-20
X	WO 97 10052 A (CORDIER GEORGES ;POPA JEAN MICHEL (FR); RHONE POULENC FIBRES (FR)) 20 mars 1997 (1997-03-20) cité dans la demande page 12 -page 13; revendications 1-9 ---	1-20
X	FR 2 068 953 A (RHODIATOCE SPA) 3 septembre 1971 (1971-09-03) page 2, ligne 12 -page 3, ligne 10; revendication 1; exemples 1-5 ---	1-20
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mai 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/05/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rufet, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 95 17959 A (RHONE POULENC CHIMIE ;CORDIER GEORGES (FR); FOUILLOUX PIERRE (FR);) 6 juillet 1995 (1995-07-06) page 11, ligne 27 -page 12, ligne 8; revendications 1-25 ---	1-20
X	WO 95 18090 A (SPINDLER JEAN FRANCIS ;CORDIER GEORGES (FR); FOUILLOUX PIERRE (FR)) 6 juillet 1995 (1995-07-06) page 8, ligne 18 - ligne 35; revendications 1-14 ---	1-20
X	EP 0 303 550 A (RHONE POULENC CHIMIE) 15 février 1989 (1989-02-15) page 5, ligne 12 - ligne 32; revendications 1-12; exemple 1 ---	1-20
A	WO 98 43941 A (DU PONT) 8 octobre 1998 (1998-10-08) le document en entier ---	1-20
A	DE 22 38 452 A (DAVY ASHMORE AG) 14 février 1974 (1974-02-14) le document en entier -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/00687

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2773086 A	02-07-1999	CN 1284010 T EP 1042068 A WO 9933561 A	14-02-2001 11-10-2000 08-07-1999
WO 9710052 A	20-03-1997	FR 2738757 A BR 9610161 A CN 1196004 A EP 0874686 A JP 10511697 T US 6005145 A	21-03-1997 05-01-1999 14-10-1998 04-11-1998 10-11-1998 21-12-1999
FR 2068953 A	03-09-1971	AT 299145 B BE 758296 A BG 21207 A CH 527160 A CS 166263 B DE 2053799 A DK 139777 C DK 139777 B ES 374885 A FI 54700 B GB 1284348 A IE 35303 B IL 35492 A LU 62003 A NL 7016055 A,B, NO 131344 B RO 55449 A SE 371815 B SU 399110 A US 3821305 A YU 267970 A,B ZA 7007288 A	15-05-1972 01-04-1971 20-03-1976 31-08-1972 27-02-1976 09-06-1971 05-11-1979 17-04-1979 16-03-1973 31-10-1978 09-08-1972 07-01-1976 30-06-1974 10-05-1971 11-05-1971 03-02-1975 03-01-1974 02-12-1974 27-09-1973 28-06-1974 30-06-1980 28-07-1971
WO 9517959 A	06-07-1995	BR 9408458 A CN 1139391 A DE 69413559 D DE 69413559 T EP 0737100 A JP 2851438 B JP 9505770 T RU 2131297 C SG 55029 A US 5840989 A	05-08-1997 01-01-1997 29-10-1998 22-04-1999 16-10-1996 27-01-1999 10-06-1997 10-06-1999 21-12-1998 24-11-1998
WO 9518090 A	06-07-1995	BR 9408460 A CN 1141031 A DE 69416697 D DE 69416697 T EP 0737181 A JP 9506630 T US 5777166 A	05-08-1997 22-01-1997 01-04-1999 09-09-1999 16-10-1996 30-06-1997 07-07-1998
EP 0303550 A	15-02-1989	FR 2619377 A AT 75222 T CA 1301193 A DE 3870355 A ES 2032219 T	17-02-1989 15-05-1992 19-05-1992 27-05-1992 16-01-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/00687

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0303550 A		GR 3005142 T	24-05-1993
		JP 1907495 C	24-02-1995
		JP 2000132 A	05-01-1990
		JP 6037436 B	18-05-1994
		US 4987263 A	22-01-1991
WO 9843941 A	08-10-1998	US 5898085 A	27-04-1999
		AU 6780298 A	22-10-1998
		CN 1251566 T	26-04-2000
		EP 0971877 A	19-01-2000
DE 2238452 A	14-02-1974	FR 2194685 A	01-03-1974
		GB 1398822 A	25-06-1975
		IT 995147 B	10-11-1975

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.